

**Estructura de la materia 3**  
**Serie 2- Sistemas de partículas.**  
**Cátedra: Martín Ruiz de Azúa**  
**2<sup>do</sup> Cuatrimestre de 2005**

1. Muestre

a) que si  $\{\chi_j\}$  son tales que  $h(1)\chi_i(x_1) = \varepsilon_i \chi_i(x_1)$ , el producto de Hartree:

$$\Psi^{HP}(x_1, \dots, x_N) = \chi_i(x_1)\chi_j(x_2)\dots\chi_k(x_N)$$

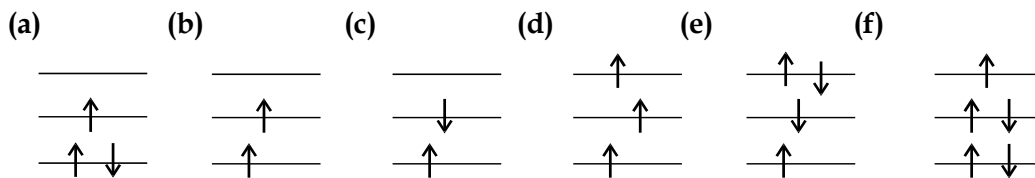
es una autofunción del hamiltoniano  $H = \sum_{l=1}^N h(l)$  con autovalores dados por  $E = \varepsilon_i + \varepsilon_j + \dots + \varepsilon_k$

b) que los productos de Hartree  $\Psi_{12}^{HP}(x_1, x_2) = \chi_i(1)\chi_j(2)$  y  $\Psi_{21}^{HP}(x_1, x_2) = \chi_i(2)\chi_j(1)$  y la función de onda  $\Psi(x_1, x_2) = 2^{-1/2}[\chi_i(1)\chi_j(2) - \chi_j(1)\chi_i(2)]$  son autofunciones del hamiltoniano de partícula independiente  $H=h(1)+h(2)$  y tienen el mismo autovalor  $(\varepsilon_i + \varepsilon_j)$

2. Muestre que para un operador de un cuerpo  $\Theta_1$ ,

$$\langle \Psi_a^r | \Theta_1 | \Psi_b^s \rangle = \begin{cases} = 0 & \text{si } a \neq b, r \neq s \\ = \langle r | h | s \rangle & \text{si } a = b, r \neq s \\ = -\langle b | h | a \rangle & \text{si } a \neq b, r = s \\ = \sum_{c(ocu)}^N \langle c | h | c \rangle - \langle a | h | a \rangle + \langle r | h | r \rangle & \text{si } a = b, r = s \end{cases}$$

3. Calcule, por simple inspección, la energía de los siguientes estados cuya función de onda es unideterminantal:



4. Pruebe que:

$$S_z |\chi_i \chi_j \dots \chi_k\rangle = \frac{1}{2}(N^\alpha - N^\beta) |\chi_i \chi_j \dots \chi_k\rangle = M_s |\chi_i \chi_j \dots \chi_k\rangle$$

Ayuda:  $[S_z, A] = 0$ . Véase Serie 0.

5. Pruebe que  $S^2 |\chi_i \bar{\chi}_i \chi_j \bar{\chi}_j \dots \chi_k \bar{\chi}_k\rangle = 0$

Ayudas:

- $S^2 = S_- S_+ + S_z + S_z^2$
- Como un resultado del problema anterior es suficiente con mostrar que  $S_+ |\chi_i \bar{\chi}_i \chi_j \bar{\chi}_j \dots \chi_k \bar{\chi}_k\rangle = 0$
- Usar la expansión de un determinante de Slater y notar que  $S_+$  conmuta con el operador permutación.
- $S_+ \chi \alpha = 0$
- Finalmente,  $S_+ \chi \beta = \chi \alpha$ , pero el determinante se anula porque contiene 2 columnas idénticas.

6. La energía de la molécula de  $H_2$  ionizada,  $H_2^+$ , a una distancia internuclear  $R$  en su estado fundamental para una base mínima es:

$$E = E_H - [V_1(R) + V_2(R)] / [1 + S(R)] + e^2 / R$$

donde  $S = \langle \phi_A | \phi_B \rangle$ ,  $E_H$  es la energía del átomo de H y  $V_1 = \langle \phi_A | \frac{1}{|\vec{r} - \vec{R}_B|} | \phi_A \rangle$

y  $V_2 = \langle \phi_A | \frac{1}{|\vec{r} - \vec{R}_B|} | \phi_B \rangle$ . Y donde  $|\phi_A\rangle = |1s_A\rangle$  y  $|\phi_B\rangle = |1s_B\rangle$  son orbitales espaciales tipo 1s

centrados respectivamente en los átomos A y B de la molécula.

a) Obtenga la expresión de E.

b) Use los datos de la tabla 1 para hallar la curva de energía potencial E(R) y determine

i) la energía de disociación del enlace.

ii) la longitud de equilibrio del enlace. Compare con la longitud de equilibrio de  $H_2$  (=1.4 au (exp) y 1.346 au (STO3G))

c) ¿Se puede asegurar que el sistema es ligado a partir de este cálculo rudimentario? Justifique.

Tabla 1

R/a <sub>0</sub>	0	1	2	3	4
V <sub>1</sub> /R <sub>H</sub>	1.000	0.729	0.473	0.330	0.250
V <sub>2</sub> /R <sub>H</sub>	1.000	0.736	0.406	0.199	0.092
S	1.000	0.858	0.587	0.349	0.189

$$E_H = -\frac{1}{2} R_H, \quad R_H = 27.3\text{eV} \quad \text{y} \quad a_0 = 0.53\text{\AA}$$

(\*)necesitará evaluar el término de repulsión nuclear

7. Una base mínima para el benceno consiste de 72 espín-orbitales. Calcule el tamaño de la matriz de CI completa formada por los elementos de matriz del hamiltoniano entre determinantes. ¿Cuántos determinantes monoexcitados hay? ¿Cuántos doblemente excitados?

8. Muestre

a) que la matriz de CI completa para la molécula  $H_2$  en base mínima es:

$$H = \begin{pmatrix} \langle 1|h|1\rangle + \langle \bar{1}|h|\bar{1}\rangle + \langle 1\bar{1}|1\bar{1}\rangle & \langle 1\bar{1}|2\bar{2}\rangle \\ \langle 2\bar{2}|1\bar{1}\rangle & \langle 2|h|2\rangle + \langle \bar{2}|h|\bar{2}\rangle + \langle 2\bar{2}|2\bar{2}\rangle \end{pmatrix}$$

$$\text{con } \begin{cases} |1\rangle = |\phi_1\alpha\rangle & |\bar{1}\rangle = |\phi_1\beta\rangle \\ |2\rangle = |\phi_2\alpha\rangle & |\bar{2}\rangle = |\phi_2\beta\rangle \end{cases}$$

$$\phi_1 = [2(1+S)]^{-1/2}(1s_A + 1s_B)$$

$$\text{donde } \phi_2 = [2(1-S)]^{-1/2}(1s_A - 1s_B)$$

$$S = \langle 1s_A | 1s_B \rangle$$

b) que integrando las coordenadas de espín la matriz de CI para la base de  $H_2$  es

$$H = \begin{bmatrix} 2h_{11} + J_{11} & K_{12} \\ K_{12} & 2h_{22} + J_{22} \end{bmatrix}$$

c) ¿Por qué en el punto **b)** se ha escrito una matriz de dimensión 2 (y no de dimensión 6)?

d) Muestre que el estado triplete  $|^3\Psi_1^2\rangle$  y el estado singlete  $|^1\Psi_1^2\rangle$  (del bloque vacante) son tales que  $\langle H \rangle = h_{11} + h_{22} + J_{12} \pm K_{12}$ . Muestre que la energía del triplete es más baja que la del singlete.